



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE ESTUDOS DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS E
ELETROANALÍTICOS

**ELETRODOS DE SiC COMO SENSORES PARA SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE
BIOLÓGICO**

Aluna: Fernanda Liz Borges
Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli
Co-orientador: Mestrando Otoniel Braga

Florianópolis
2008

Fernanda Liz Borges

ELETRODOS DE SiC COMO SENSORES PARA SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
disciplina QMC5512 – Estágio Supervisionado II
da Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito parcial para obtenção do título de
bacharel em química.

Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Co-orientador: Mestrando Otoniel Braga

Florianópolis

2008

Fernanda Liz Borges

ELETRODOS DE SiC COMO SENSORES PARA SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE
BIOLÓGICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
disciplina QMC5512 – Estágio Supervisionado II
da Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito parcial para obtenção do título de
bacharel em química.

Aprovado em 19 de novembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza - UFSC

Prof. Dr. José Roberto Bertolino - UFSC

Prof. Dr. Almir Spinelli - UFSC

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho foi desenvolvido no GEPEEA – Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, situado no laboratório 310 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sob a orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli, dessa forma agradeço pela colaboração.

Agradeço a Deus, por me conceder essa vida maravilhosa.

Ao Professor Dr. Almir Spinelli por me receber em seu grupo de pesquisa, dando-me a oportunidade de realizar este trabalho. Obrigada pelo seu tempo dedicado, por sua orientação e paciência.

Ao meu co-orientador Otoniel Braga, pelos conhecimentos compartilhados e colaboração na realização deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS) pelas amostras de SiC fornecidas.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, em especial ao Américo Cruz, pelas análises de MEV.

Agradeço a todos os colegas do laboratório GEPEEA, Otoniel, Márcia, Iolana, Fernando, Geovana e Keliana, por estarem sempre dispostos a ajudar. Por termos trabalhado em grupo com cooperação, tornando o ambiente de trabalho um lugar agradável e alegre.

Com muito amor agradeço aos meus maravilhosos pais, Nei e Linda, por terem acreditado em mim e a quem me falta palavras para agradecer, e tudo que dissesse não seria o suficiente para agradecer por todo o apoio, dedicação e amor concedidos.

Com muito amor agradeço também às minhas irmãs Raquel e Flávia. Obrigada Raquel por todo apoio, companheirismo e incentivo, num momento tão difícil da minha vida que foi o início do curso, jamais vou esquecer-me do que fez por mim. Obrigada Flávia, por cada sorriso, brincadeiras e surpresas que me aguardavam toda vez que eu ia para casa.

Agradeço também com muito amor ao meu namorado Alexandre, por todo amor, pelo carinho, pela alegria e confiança. Agradeço principalmente pelo seu companheirismo, estando comigo nos bons e nem tão bons momentos, me fazendo sorrir quando eu estava triste. Por ser tão especial e fundamental na minha vida.

À todos os amigos que cultivei durante esses anos de faculdade, por todos os momentos de lazer e também de estudos.

Agradeço também a todos os professores do Departamento de Química, por terem contribuído de alguma forma para minha formação.

RESUMO

Carbeto de silício é um material cerâmico semicondutor com propriedades bastante promissoras para sua utilização como eletrodo em estudos eletroquímicos. No entanto, o mesmo não foi muito estudado com esta finalidade, até o presente momento. A caracterização da superfície dos eletrodos de SiC foi realizada utilizando a técnica MEV-EDX, a partir da qual foi possível concluir que a superfície dos eletrodos não é homogênea, uma vez que verificou-se a presença de irregularidades e também de impurezas. Após essas análises, realizaram-se testes de resposta voltamétrica dos eletrodos de SiC em diferentes meios. Constatou-se através desses experimentos que todos os eletrodos analisados não forneceram os resultados esperados, o que pode ser atribuído a heterogeneidade da superfície dos mesmos, a qual pode ser oriunda da maneira como foram preparados que ainda não está eficiente. Por fim, realizaram-se nas mesmas condições dos experimentos voltamétricos, análises de EIE, as quais forneceram informações importantes a respeito dos eletrodos. Foi possível verificar que o eletrodo SiC 1 e principalmente os eletrodos SiC 2 e SiC 3 apresentaram elevados valores de R_{tc} , os quais provavelmente resultam da heterogeneidade e irregularidade da superfície dos mesmos, assim como nos experimentos de VC. Em contrapartida, pode-se concluir que o modo como foram preparados os eletrodos SiC 4 e SiC 5 foi mais eficiente, uma vez que esses eletrodos apresentaram menor resistência à transferência de carga e maior condutividade. No entanto, esses eletrodos ainda estão sendo avaliados mais detalhadamente. Os resultados obtidos por MEV, VC e EIE estão de pleno acordo entre si.

Palavras-chave: SiC. Eletrodos. Eletroquímica. Impedância.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do ácido ascórbico.....	15
Figura 2: Fórmula estrutural do ácido cafeico.....	15
Figura 3: Fórmula estrutural da L-dopa.....	16
Figura 4: Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico.....	20
Figura 5: Estrutura dos eletrodos de SiC.....	24
Figura 6: Imagens de MEV dos eletrodos SiC 1(a), SiC 2(b), SiC 3(c), SiC 4(d); SiC 5 (e).....	27
Figura 7: Voltamogramas cíclicos de todos os eletrodos em NaOH 0,01 mol L ⁻¹ , pH 12,0 (a); tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ , pH 7,0 (b); H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 1,0 (c); NaC ₂ H ₃ O ₂ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,0 (d). vv = 100 mVs ⁻¹	31
Figura 8: Ensaio de PCA para os eletrodos de SiC em NaOH 0,01 mol L ⁻¹ , pH 12,0 (a); tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ , pH 7,0 (b); H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 1,0 (c); NaC ₂ H ₃ O ₂ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,0 (d)	33
Figura 9: Diagramas de Nyquist em NaOH 0,01 mol L ⁻¹ , pH 12,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e)	35
Figura 10: Diagramas de Nyquist em tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ , pH 7,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e)	37
Figura 11: Diagramas de Nyquist em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 1,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e)	38
Figura 12: Diagramas de Nyquist com a presença de AA em NaOH 0,01 mol L ⁻¹ , pH 12,0 para (a) SiC 1; (b) SiC 2; (c) SiC 3; (d) SiC 4; (e) SiC 5	41
Figura 13: Diagramas de Nyquist com a presença de AA em tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ , pH 7,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e)	42
Figura 14: Diagramas de Nyquist com a presença de AA em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 1,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e)	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição percentual atômica de três pontos da superfície do eletrodo SiC 4..... 28

Tabela 2: Composição percentual atômica de três pontos da superfície do eletrodo SiC 5..... 28

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina.
GEPEEA	grupo de estudos de processos eletroquímicos e eletroanalíticos
SiC	carbeto de silício
nmol L ⁻¹	nanomol por litro
LED	do inglês - light emitting diode
h	horas
mV	milivolts
CVD	do inglês - chemical vapour deposition
PE-CVD	do inglês - plasma-enhanced chemical vapour deposition
°C	graus Celsius
AA	ácido ascórbico
H ₃ CAF	ácido cafeico
VC	voltametria cíclica
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
Zi	impedância imaginária
Zr	impedância real
R _{tc}	resistência à transferência de carga
R _s	resistência da solução
MEV	microscopia eletrônica de varredura.
EDX	energia dispersiva de raio-X
mmol L ⁻¹	milimol por litro
LCME	laboratório central de microscopia eletrônica
mL	mililitro
mBar	miliBar
µL	microlitro
mol L ⁻¹	mol por litro
BR	Britton-Robinson
µm	micrômetro
vs.	versus
ECS	eletrodo de calomelano saturado
vv	velocidade de varredura

mV s ⁻¹	milivolts por segundo
kHz	quilohertz
mHz	milihertz
ECV	eletrodo de carbono vítreo
V	volts
M	mol por litro
nA	nanoampére
PCA	potencial de circuito aberto
E	potencial
I	corrente elétrica
t	tempo
min.	minutos
Mohm	megaohm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1. CARBETO DE SILÍCIO.....	11
2.1.1. Carbetto de silício como eletrodo.....	12
2.2. SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO.....	14
2.2.1. Ácido ascórbico.....	15
2.2.2. Ácido cafeico.....	15
2.2.3. L-dopa.....	16
2.3. ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA.....	17
2.4. VOLTAMETRIA.....	18
2.4.1. Voltametria cíclica.....	19
2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	19
2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	20
3. OBJETIVOS.....	22
3.1. OBJETIVO GERAL.....	22
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
4.1. EQUIPAMENTOS.....	23
4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	24
4.3. ESTUDOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	25
4.4. ESTUDOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	25
4.5. ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUÍMICA...	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS DE SiC.....	27
5.2. RESPOSTA VOLTAMÉTRICA DOS ELETRODOS DE SiC.....	29
5.3. ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE SiC.....	32
5.4. RESPOSTA ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE SiC EM ANÁLISES DE EIE.....	34
5.5. ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS NA PRESENÇA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS DE INTERESSE BIOLÓGICO.....	39
5.6. RESPOSTA DOS ELETRODOS DE SiC EM ANÁLISES DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA REALIZADAS NA PRESENÇA DE ÁCIDO ASCÓRBICO.....	40
6. CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

Carbeto de silício (SiC) é um material cerâmico de elevada dureza, quimicamente inerte e com propriedades semi-condutoras. Entretanto, quando tratado termicamente ou dopado com hidrogênio, deutério, nitrogênio ou boro, de forma adequada, sua condutividade aumenta consideravelmente e passa a exibir características elétricas semelhantes a eletrodos clássicos, tais como carbono grafite e carbono vítreo, o que torna possível a sua utilização como eletrodo para estudos eletroquímicos. A utilidade do grafite e do carbono vítreo como eletrodos sólidos para medidas eletroquímicas é bem documentada. Por outro lado, apesar do SiC possuir propriedades bastante promissoras para esse fim, o mesmo não foi muito estudado como material para confecção de eletrodos destinados à medidas eletroquímicas.

Moléculas orgânicas como ácido ascórbico, ácido cafeico e L-dopa são muito importantes em estudos biológicos, pois desempenham papéis fundamentais para muitos organismos. Suas atividades bioquímicas são caracterizadas por reações de oxidação que podem ser detectadas por eletrodos adequados com o auxílio de técnicas eletroquímicas, as quais são suficientemente sensíveis para detectar concentração na ordem de nmol L^{-1} e apresentam uma série de vantagens em relação a outros procedimentos analíticos, tais como: simplicidade, eficiência, rapidez de execução e baixo custo de equipamentos e manutenção.

Neste trabalho de conclusão de curso, cinco eletrodos de SiC preparados de diferentes maneiras foram testados como materiais para eletrodo a ser utilizado em estudos eletroquímicos. Verificou-se também o seu comportamento na presença de moléculas de interesse biológico como ácido ascórbico, ácido cafeico e L-dopa. A avaliação da atividade eletroquímica destas moléculas sobre os eletrodos de SiC foi realizada por voltametria cíclica, medidas de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica, realizados em soluções ácidas, alcalinas e de pH neutro.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será feita uma abordagem acerca do SiC no que diz respeito as suas propriedades e sua utilização como eletrodo em análises eletroquímicas. Também será apresentada aqui uma breve revisão sobre algumas substâncias de interesse biológico, as quais serão submetidas aos testes de sensibilidade com os eletrodos de SiC, bem como os métodos mais utilizados para a determinação destas substâncias e as vantagens dos métodos eletroanalíticos em relação a estas metodologias.

Ainda neste capítulo será apresentada uma revisão acerca dos métodos eletroquímicos que serão utilizados neste trabalho, são eles, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Da mesma maneira será descrita brevemente a técnica de microscopia eletrônica de varredura, também utilizada neste trabalho.

2.1. CARBETO DE SILÍCIO

Embora SiC seja um composto bastante estável e seus elementos fundamentais sejam abundantes, SiC ocorre raramente na natureza. Tal composto foi identificado por Ferdinand Henri Moissan em 1905 enquanto estudava fragmentos de um meteorito descoberto no estado do Arizona nos EUA. Dessa forma, SiC natural é chamado de moissanita ou moissanite, em homenagem à descoberta de Moissan.¹

Uma das formas mais simples de obter-se SiC é o processo de fusão da areia e grafite a temperaturas entre 1600 °C e 2500 °C. Com a invenção de fornos a arco voltaico (calor gerado a partir da descarga de um arco elétrico), tornou-se possível produzir SiC sintético e estudar suas propriedades.¹

SiC é um composto sólido, tido como um material cerâmico semicondutor quimicamente inerte^{1,2}, é um material extremamente duro (valor 8 na escala Mohs)¹, apresenta boa condutividade térmica, resistência à oxidação, força de retenção a altas temperaturas e uma boa resistência a choque térmico.^{4,5} Dessa forma, SiC tem

se destacado como um importante material, devido a essa exclusiva combinação de propriedades, sendo então muito utilizado como abrasivo para corte ou polimento de materiais¹, assim como para fabricação de elementos de aquecimento para fornos elétricos³ e até mesmo na fabricação de LED (do inglês - Light Emitting Diode), sendo que em 1907 construiu-se o primeiro LED de SiC e a partir dessa época outras propriedades desse material começaram a ser exploradas, principalmente na área de dispositivos eletrônicos.¹

2.1.1. CARBETO DE SILÍCIO COMO ELETRODO

A utilidade de materiais de carbono como eletrodos sólidos para medidas eletroquímicas é bem documentada, no entanto, utilizando SiC, não encontra-se muitos trabalhos na literatura, dessa forma, evidenciando a importância deste trabalho, uma vez que o SiC dispõe de propriedades promissoras para tal fim. Comparados aos eletrodos clássicos de carbono e a outros eletrodos metálicos, os eletrodos de SiC diferem pela sua excelente inércia química e sua boa estabilidade química.

Resultados de um trabalho realizado por Hume D. N. e Kolthoff I. M.⁶ em 1941 mostraram que um eletrodo fabricado a partir da soldagem de grandes fragmentos de carbetos de silício, comportou-se como um eletrodo indicador de óxido-redução, assim como eletrodos de platina e ouro. Concluiu-se a partir dos resultados obtidos que a utilização de eletrodos de carbetos de silício não é recomendada, a não ser para reações de pares redox metálicos, pois a elaboração do eletrodo foi problemática, e além disso o eletrodo apresentou uma alta resistência, o que requereu um galvanômetro muito sensível e sua estabilidade em sistemas eletroquímicos foi bastante lenta. Levando-se em conta a época em que esse estudo foi realizado, é justificável a obtenção desses resultados, os quais não estão de acordo com resultados obtidos por estudos mais recentes. Possivelmente devido à tecnologia existente na época que ainda não era muito avançada.

Em 1989 foi realizado por Kiyanskii, V. V.⁷⁻⁹ e colaboradores três estudos utilizando eletrodo semicondutor de SiC: um tratava-se da determinação da composição salina de solos por determinação potenciométrica utilizando eletrodo do

tipo p-SiC e do tipo n-SiC como eletrodo indicador para detecção de Ag^+ , Cl^- , Br^- e I^- . A partir da realização deste trabalho, foram obtidos baixos limites de detecção para tais determinações. Realizou-se também um estudo da estabilidade do potencial dos eletrodos por um período de 24 h, e obteve-se uma variação de no máximo 5 mV nesse período. Dessa forma, consideraram-se os resultados obtidos aceitáveis diante da comparação com resultados fornecidos por eletrodos convencionais. Outro estudo foi realizado para determinação quantitativa de pesticidas por titulação potenciométrica utilizando como eletrodo, SiC acoplado com Zn metálico, e mais uma vez foi obtido resultados satisfatórios, visto que o potencial do eletrodo de SiC foi proporcional a concentração do pesticida, o que permitiu fazer uma titulação potenciométrica com AgNO_3 . Em outro estudo, os pesticidas carbathion, zineb e diquat foram titulados potenciometricamente com os sais metálicos AgNO_3 e CuSO_4 e a titulação foi monitorada com eletrodo do tipo p-SiC, e obteve-se bons resultados.

Em 1996, Méier F.² e colaboradores desenvolveram o método CVD (do inglês - Chemical Vapour Deposition) para modificação e fabricação de ultramicroeletrodos, o qual foi utilizado para produzir filmes de dimensões milimétricas com a finalidade de investigar novos materiais sólidos para eletrodos com aplicação em análises voltamétricas. Como uma alternativa para o carbono como um eletrodo sólido para tais análises, foi descrita a pirólise do tetrametilsilano para produzir eletrodos de fibra de carbono revestidos com carbeto de silício, os quais foram preparados utilizando a tecnologia desenvolvida. O estudo do eletrodo preparado foi realizado por microscopia eletrônica de varredura e análises voltamétricas, e os resultados obtidos confirmaram a eletroatividade do SiC depositado sobre a fibra de carbono e a sua boa adesão na fibra de carbono, sendo assim, concluiu-se que a técnica CVD mostrou ser uma rota promissora para preparação de novos eletrodos sólidos.

Mathews, N. R.¹⁰ e colaboradores realizaram em 2003, um estudo da caracterização eletroquímica de um eletrodo do tipo α -SiC dopado com hidrogênio, o qual foi preparado por PE-CVD (do inglês - Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) em substratos de molibdênio aquecidos a 260 °C. Investigou-se o comportamento eletroquímico do eletrodo em eletrólitos suporte ácido, alcalino e neutro e obtiveram-se bons resultados, uma vez que o eletrodo apresentou-se estável em todas as soluções, mas particularmente mais estável no meio ácido.

Em 2006, Singh, S. e Buchanan, R. C.¹¹ estudaram carbeto de silício depositado em fibra de carbono como um eletrodo sensor de atividades neuronais e para detecção de neurotransmissores eletroativos. O estudo mostrou que a extremidade do eletrodo contendo SiC-C foi altamente sensível à mudança de concentração de ácido ascórbico e dopamina, sendo assim conseguiu-se detectar com sucesso, essas substâncias no cérebro de ratos. Realizou também um estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica com o objetivo de caracterizar a superfície do eletrodo e concluiu-se que o eletrodo de SiC-C mostrou um comportamento capacitivo e apresentou-se estável eletroquimicamente, características que são altamente desejáveis para um eletrodo.

2.2. SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

Para a detecção das substâncias utilizadas nos testes realizados neste trabalho, sendo elas, ácido ascórbico (AA), ácido cafeico (H_3CAF) e L-dopa, são utilizados uma variedade de métodos, tais como, espectrofotometria, cromatografia líquida de alta eficiência, eletroforese capilar, volumetria, polarografia e voltametria.^{12-15,17} No entanto, os grupos hidroxilas presentes em tais substâncias, indicam que as mesmas devem ser eletroativas, sendo assim, podendo ser facilmente oxidadas, e dessa forma podem ser facilmente determinadas utilizando métodos eletroquímicos. Além disso, com exceção dos eletroquímicos, os métodos citados são vulneráveis a espécies interferentes, são relativamente demorados devido a preparação do analito e geralmente requerem o uso de reagentes de preços elevados.¹⁵ Por outro lado, propostas fazendo uso de técnicas eletroquímicas apresentam boa seletividade e sensibilidade, amplo intervalo de determinação e rápida resposta do eletrodo, além disso, não sofrem interferências em função da coloração das amostras.

2.2.1. Ácido ascórbico

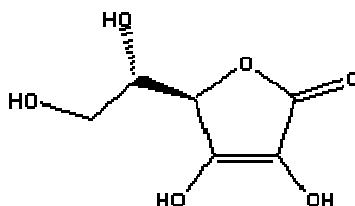


Figura 1: Fórmula estrutural do ácido ascórbico.

O ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C é essencial à saúde, pois desempenha papel fundamental no desenvolvimento e regeneração dos músculos, pele, dentes e ossos, na formação do colágeno, na regulação da temperatura corporal, na produção de diversos hormônios e no metabolismo em geral. A falta dessa vitamina no organismo aumenta a propensão a doenças, tornando o organismo vulnerável a doenças mais graves, como por exemplo, o escorbuto, no caso de carência mais severa da vitamina. Entretanto, consumida em altas doses, pode provocar efeitos colaterais, tais como: diarreia, dor abdominal e cálculos renais em pessoas geneticamente predispostas. Porém, a necessidade diária dessa vitamina varia conforme idade e condições de saúde.¹²

Além disso, o AA é produzido sinteticamente e extensivamente usado na indústria de alimentos devido a sua ação antioxidante, sendo também utilizado em muitos alimentos como suplemento na forma de pílulas como componente de tabletes multivitamínicos.¹²

2.2.2. Ácido cafeico

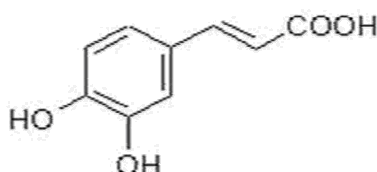


Figura 2: Fórmula estrutural do ácido cafeico.

O ácido cafeico é amplamente encontrado na natureza e estudos revelam que essa substância possui atividade farmacológica como agente antioxidante, antimutagênico e anticarcinogênico.¹⁵

2.2.4. L-dopa

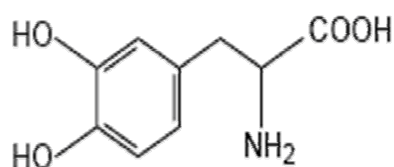


Figura 3: Fórmula estrutural da L-dopa.

A L-dopa, também conhecida como levodopa, é o fármaco adotado no tratamento da doença de Parkinson, sendo o agente mais eficaz atualmente disponível para alívio dos sintomas e, conseqüentemente, melhoramento do estado do paciente.¹⁶

O mal de Parkinson é uma doença neurológica causada por uma alteração dos neurotransmissores no cérebro, e essa alteração resulta na deficiência de dopamina em áreas cerebrais relacionadas com o movimento voluntário.¹⁶

A dopamina é um neurotransmissor sintetizado por células nervosas que age em regiões do cérebro promovendo entre outros efeitos, a sensação de prazer e motivação, no entanto a dopamina não ultrapassa a barreira da corrente sanguínea, e dessa forma, não pode ser administrada oralmente. Por outro lado, a levodopa ultrapassa essa barreira e é rapidamente convertida em dopamina pela enzima dopa-descarboxilase.¹⁷

Sendo assim, o interesse na determinação de L-dopa deve-se ao fato desse composto estar diretamente envolvido em processos de neurotransmissão e, conseqüentemente, relacionado com uma doença neurodegenerativa. A determinação de L-dopa é de fundamental importância em análises clínicas, pois superdosagens dessa substância podem acarretar problemas digestivos, arritmias

cardíacas, hipertensão e hipofosfatemia, obrigando um controle da dosagem deste fármaco nos produtos farmacêuticos.¹⁶

2.3. ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

A eletroquímica é o ramo da química que trata do estudo da resposta química de uma substância, resultante de um estímulo elétrico, ou seja, baseia-se no estudo das reações de oxidação-redução que ocorrem em uma célula eletroquímica.¹⁹

A química eletroanalítica engloba um conjunto de métodos analíticos que se baseiam nas propriedades elétricas da solução de uma substância, a qual é chamada de analito, quando esta faz parte de uma célula eletroquímica.¹⁸ As medidas dessas propriedades são obtidas experimentalmente com muita facilidade, e dessa forma, as técnicas eletroanalíticas são cada vez mais utilizadas nas mais diversas áreas de estudo. Tais técnicas possibilitam o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma dessas propriedades elétricas, tais como, corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga.²¹

Os métodos eletroanalíticos apresentam uma série de vantagens em relação a outros tipos de procedimentos analíticos, tais como, simplicidade, rapidez, baixo custo de sua instrumentação, além de possibilitar a realização das medidas diretamente na amostra sem necessidade de etapas de preparação e além disso possibilita realizar a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas.¹⁹

Estas vantagens, aliadas ao curto tempo na realização das análises, se comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, fazem com que elas sejam cada vez mais utilizadas. O crescente avanço dessas técnicas, levou ao desenvolvimento de técnicas cada vez mais sensíveis, algumas inclusive com limites de detecção tão baixos que já podem ser comparados aos das técnicas tradicionais.¹⁹

2.4. VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica extremamente versátil e, de grande interesse na eletroquímica. Pode ser utilizada tanto em estudos qualitativos quanto quantitativos, na investigação de uma série de processos onde reações de oxidação-redução estão envolvidas.²¹

A voltametria é uma técnica onde o analito é minimamente consumido, pois a reação ocorre apenas na superfície do eletrodo e, dessa forma a concentração do analito no seio da solução, praticamente não se altera. Tal técnica consiste na medida da corrente em função do potencial aplicado a uma célula eletroquímica, sob condições de completa polarização por concentração e, dessa forma a velocidade da reação de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo.²⁰

Na voltametria, tanto as informações qualitativas, quanto quantitativas são obtidas a partir do registro da corrente em função de uma varredura de potencial, sendo este registro chamado de voltamograma. A magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons diante de um processo de oxiredução pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na célula eletroquímica.^{20,21}

A célula empregada na voltametria é constituída de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência, cujo potencial é mantido constante durante o experimento, um eletrodo de trabalho, cujo potencial varia linearmente com o tempo em relação ao eletrodo de referência, e o eletrodo auxiliar, também chamado de contra-eletrodo, é o terceiro eletrodo que compõe a célula, o qual é utilizado para conduzir a corrente elétrica da fonte de sinal até o eletrodo de trabalho através da solução.^{20,21}

A voltametria é uma técnica amplamente empregada sob diversas formas, nas mais variadas áreas de estudos devido a sua simplicidade, rapidez e por também fornecer resultados com alta precisão e exatidão.^{20,21}

2.4.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é a técnica voltamétrica mais adequada para caracterizar um sistema eletroquímico, sendo assim, freqüentemente é a primeira técnica selecionada na investigação de um sistema que contém espécies eletroativas. Essa técnica consiste em realizar a variação linear do potencial aplicado com o tempo, obtendo um sinal de excitação na forma triangular, a qual produz a varredura no sentido direto e depois no inverso. O potencial onde ocorre a inversão do sentido da varredura, é chamado potencial de inversão, o qual é escolhido de forma que possibilite a observação da reação de oxidação ou redução do analito, a qual é controlada por difusão em um experimento de voltametria cíclica.²⁰

2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada para caracterização elétrica de um sistema e é amplamente empregada, pois fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução de um determinado sistema, sendo estas informações de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica.²²

Atualmente, esta técnica tem sido extensamente utilizada, pois é uma poderosa ferramenta em diversos ramos de pesquisa, como por exemplo no estudo do transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, estudos de corrosão, baterias, galvanoplastia e eletro-síntese orgânica.^{22,23}

As reações na interface eletroquímica abrangem tópicos tais como a natureza da interface eletrodo/solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos do transporte de massa, e esses fenômenos podem ser adequadamente caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica.²²

Na avaliação dos dados obtidos através de impedância eletroquímica, a interface é muitas vezes descrita por um circuito equivalente envolvendo resistores e capacitores, e a resposta idealizada no plano complexo de impedância é mostrado na Figura 4, onde o eixo y é representado pela impedância imaginária ($-Z_i$), e o eixo

x é representado pela impedância real (Z_r). Esse diagrama é chamado de Diagrama de Nyquist, o qual fornece informações importantes a respeito do eletrodo analisado. A partir da análise desse diagrama, pode-se obter facilmente os valores de resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução (R_{tc}), de resistência da solução (R_s), além de poder comprovar a existência de um processo controlado por transporte de massa por difusão ou não. A impedância de um processo controlado por difusão é chamada impedância de Warburg.²²⁻²⁴

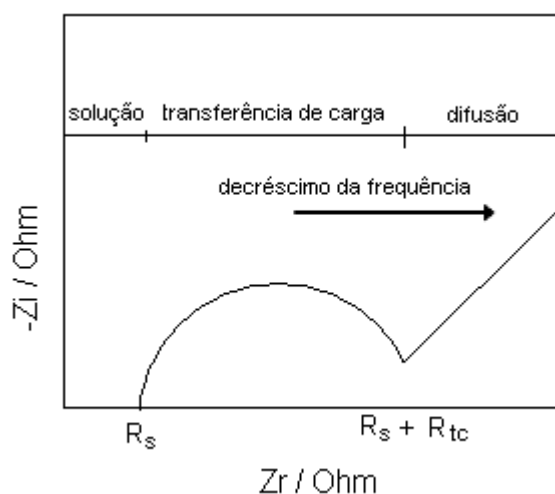


Figura 4: Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico.

2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada em várias áreas do conhecimento, inclusive na eletroquímica, onde é empregada na caracterização de superfícies de eletrodos. O uso desta técnica vem se tornando cada mais freqüente por fornecer informações detalhadas, com alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução.

Juntamente com o MEV, um detector de energia dispersiva de raio-X (EDX) pode ser acoplado, o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos. Sendo assim, considera-se de fundamental importância esse uso em conjunto, pois

enquanto o MEV proporciona imagens nítidas, o EDX permite sua imediata identificação composicional. Dessa forma, utilizando esse sistema MEV-EDX, é possível determinar a composição química pontual das amostras analisadas, entretanto, considera-se esta uma desvantagem da técnica, uma vez que não é possível determinar a composição da superfície como um todo, tal análise é apenas pontual.²⁵

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo principal caracterizar e investigar o comportamento eletroquímico de cinco eletrodos de SiC preparados de diferentes maneiras, visando verificar a viabilidade da utilização desse material como sensor eletroquímico. Este estudo será realizado fazendo uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada com um detector de energia dispersiva de raio-X, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Por questão de praticidade, os eletrodos aqui serão identificados como SiC 1, 2, 3, 4 e 5.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar a superfície dos eletrodos por análise de MEV-EDX.
- ✓ Testar a resposta voltamétrica dos eletrodos SiC 1, 2, 3, 4 e 5 em eletrólitos suporte de composição e pH diferentes.
- ✓ Testar a resposta voltamétrica dos eletrodos SiC 1, 2, 3, 4 e 5 com a adição das seguintes substâncias: ácido ascórbico, ácido cafeico e L-dopa (concentração 5,0 mmol L⁻¹).
- ✓ Determinar a estabilidade do potencial do eletrodo em condições de circuito aberto.
- ✓ Realizar um estudo de impedância eletroquímica dos eletrodos SiC 1, 2, 3, 4 e 5 nas mesmas condições utilizadas nas análises voltamétricas.
- ✓ Realizar um estudo de impedância eletroquímica dos eletrodos SiC 1, 2, 3, 4 e 5 com a adição das seguintes substâncias: ácido ascórbico, ácido cafeico e L-dopa (concentração 5,0 mmol L⁻¹).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. EQUIPAMENTOS

As medidas eletroquímicas, incluindo espectroscopia de impedância eletroquímica, foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato VoltaLab[®] 10, modelo PGZ 100 acoplado a um microcomputador. A programação dos experimentos era realizada em conjunto com o software VoltaMaster 4.0. Em conjunto com o equipamento, era utilizado uma célula eletroquímica com capacidade para 20 mL da EG&G PAR modelo 219600, constituída de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (SiC), eventualmente foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e um eletrodo auxiliar (fio de platina). Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Os gráficos apresentados foram editados no programa de computador ORIGIN[™] da empresa Micronal.

O material para a confecção dos eletrodos foi cedido pela Universidade de Caxias do Sul, a qual enviou cinco peças de carbeto de silício preparadas de diferentes maneiras: a primeira, apenas dopada com nitrogênio (N₂), sem nenhum tratamento extra (SiC 1), a segunda peça foi dopada com N₂ e o lado polido funcionalizado com deutério (D₂), e mantida à temperatura de 1000 °C e pressão de 500 mBar por 30 minutos (SiC 2), a terceira foi dopada com N₂ e o lado polido contém um filme de SiO₂ não condutor na superfície, esse material foi mantido por 60 minutos à uma temperatura de 1100 °C (SiC 3), e por último duas peças foram tratadas termicamente à 1500 °C durante duas horas sob atmosfera de argônio (SiC 4 e SiC 5).

Após as análises de MEV foi realizada a confecção dos eletrodos, para tal, utilizou-se resina epóxi Araldite[®] para selagem do SiC ao cobre, o qual era utilizado para estabelecer o contato elétrico com o material. Para o revestimento dos eletrodos foi utilizado resina epóxi Durepoxi[®]. Todos os eletrodos foram confeccionados da mesma maneira, conforme a Figura 5.



Figura 5: Estrutura dos eletrodos de SiC.

As medidas de pH dos eletrólitos suporte foram realizadas em um potenciômetro ORION Modelo 720A. Um ultra-som METASON-14 foi utilizado para a dissolução do ácido cafeico. Pipetas volumétricas da marca Vidrolabor® com capacidade para 10 mL foram utilizadas para adição do eletrólito suporte à célula eletroquímica. Micropetas de precisão DIGIPET 10-100 e 100-1000 μL e um agitador magnético Fanem 257, foram utilizados para adição e homogeneização do sistema, respectivamente.

4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as substâncias químicas utilizadas foram de grau analítico. A água utilizada foi destilada e purificada com um sistema de purificação Micro química MQAMA301.

A solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), pH 1,0, utilizada como eletrólito suporte foi preparada na concentração 0,1 mol L^{-1} , através da diluição da quantidade adequada em um balão volumétrico.

A solução de tampão Britton-Robinson (tampão BR), pH 7,0, foi preparada na concentração 0,04 mol L^{-1} pela adição das seguintes soluções: 0,04 mol L^{-1} de ácido fosfórico, 0,04 mol L^{-1} de ácido bórico, 0,04 mol L^{-1} de ácido acético e 1,0 mol L^{-1} de hidróxido de sódio até que se atingisse o pH requerido.

A solução de hidróxido de sódio (NaOH), pH 12,0, também utilizada como eletrólito suporte foi preparada na concentração 0,01 mol L^{-1} , através da dissolução da quantidade adequada com água desionizada em um balão volumétrico.

A solução de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), pH 3,0, utilizada para solubilização da L-dopa, foi preparada na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ através da dissolução da quantidade adequada com água desionizada em um balão volumétrico. Adicionou-se ácido acético glacial até que se atingisse o pH requerido. Essa solução também foi utilizada como o eletrólito suporte no estudo do comportamento eletroquímico da L-dopa.

As soluções estoque de ácido ascórbico (ECIBRA[®]), ácido cafeico (Fluka) e L-dopa (Sigma Aldrich), foram preparadas na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ através da dissolução da quantidade adequada com água, etanol e solução de acetato de sódio, respectivamente. Todas essas soluções foram mantidas no escuro em um refrigerador.

As soluções de trabalho para investigação voltamétrica e de impedância foram preparadas por diluição direta das soluções estoques nos eletrólitos suporte selecionados apenas na hora do uso.

Para a limpeza dos eletrodos de carbeto de silício foi utilizado água desionizada e acetona (F. Maia).

Para o polimento do eletrodo de carbono vítreo foi utilizado alumina da marca Arotec, granulação $0,05 \text{ }\mu\text{m}$, adicionado em pequenas porções em pedaços de feltro.

4.3. ESTUDOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura das peças recebidas foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC em um microscópio JSM-6390LV.

4.4. ESTUDOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os experimentos de voltametria cíclica foram conduzidos adicionando-se 10 mL do eletrólito suporte à célula eletroquímica e aplicando uma varredura de

potencial no intervalo de -1,0 – 1,0 V vs. ECS, com velocidade de varredura (vv) de 100 mV s⁻¹. Foram estudados o comportamento dos cinco eletrodos de SiC nos diferentes eletrólitos suportes selecionados. Realizou-se também esse mesmo procedimento utilizando um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho para efeito comparativo. Observou-se também o comportamento dos eletrodos de SiC com a adição das substâncias, ácido ascórbico, ácido caféico e L-dopa. As substâncias foram adicionadas de forma que suas concentrações ficassem em torno de 5,0 mmol L⁻¹ na célula eletroquímica.

4.5. ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Antes da realização dos experimentos de impedância, era realizada uma avaliação da estabilidade eletroquímica dos eletrodos de SiC em condições de circuito aberto, dessa forma media-se o potencial dos eletrodos de SiC em função do tempo de exposição à solução de eletrólito. Este ensaio tinha duração de 90 minutos. Em seguida, realizava-se o experimento de impedância aplicando o potencial de circuito aberto em uma faixa de variação de frequência de 100 kHz a 10 mHz. Era obtido deste experimento, um gráfico de impedância imaginária em função da impedância real, chamado de diagrama de Nyquist. Posteriormente foi realizado este mesmo procedimento com a adição das substâncias orgânicas à célula.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS DE SiC

As medidas eletroquímicas dependem além de outros fatores, da estrutura da superfície do eletrodo. Sendo assim, a identificação e caracterização da superfície de novos materiais destinados a uso como eletrodos em estudos eletroquímicos, é de extrema importância no entendimento dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução em uma célula eletroquímica.

Da mesma forma, para a obtenção de bons resultados em análises eletroquímicas, é imprescindível que o eletrodo utilizado apresente uma superfície regular e bem definida, isto é, que a superfície do mesmo seja homogênea e livre de impurezas e contaminações, caso contrário, o eletrodo pode fornecer medidas não reprodutíveis e não confiáveis.

Dessa forma, realizou-se análises de MEV-EDX, dos eletrodos de SiC utilizados neste trabalho, com intuito de caracterizar a superfície dos mesmos. A figura a seguir apresenta as imagens obtidas por MEV dos cinco eletrodos de SiC.

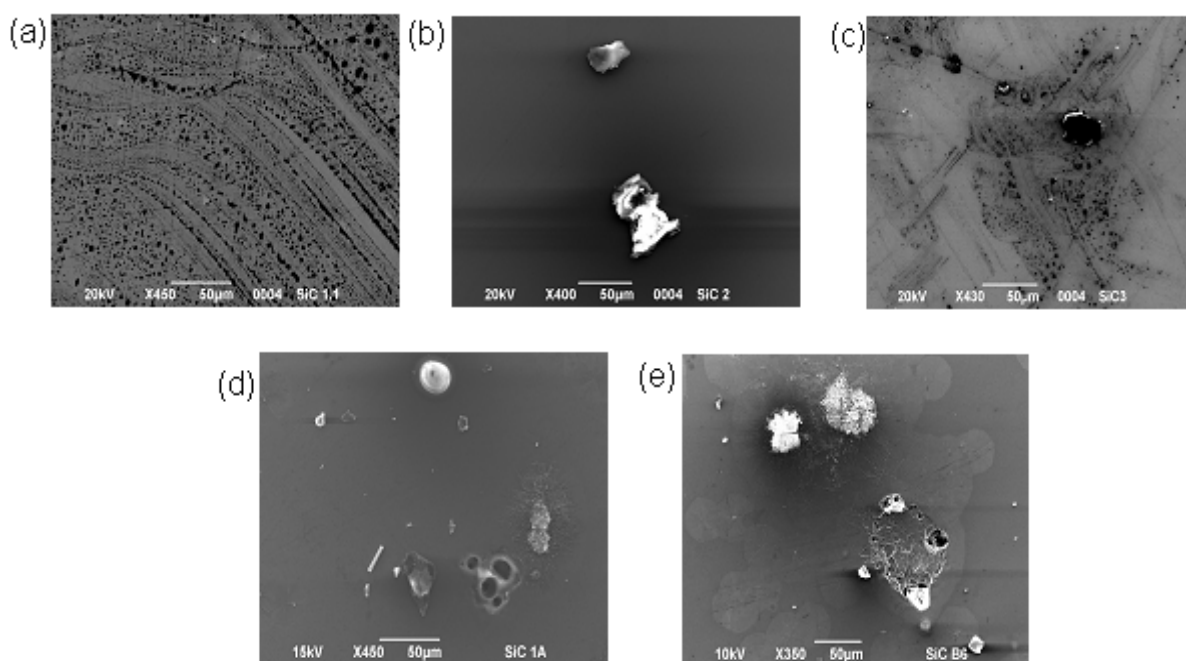


Figura 6: Imagens de MEV dos eletrodos SiC 1(a), SiC 2(b), SiC 3(c), SiC 4(d); SiC 5(e).

A partir da observação das imagens, ficou claramente visível que a superfície dos eletrodos não é homogênea, pois a mesma apresentou irregularidades, imperfeições, falhas e buracos. Foi possível observar também a presença de resíduos ou impurezas depositados na superfície.

Acredita-se que tudo isso possa ser proveniente do processo de preparação do material, o qual pode ter sido defeituoso talvez por falta de controle de alguns parâmetros, tais como, temperatura, pressão e composição dos gases utilizados na preparação do material.

As Tabelas 1 e 2 a seguir, apresentam a composição percentual atômica de alguns pontos da superfície dos eletrodos SiC 4 e SiC 5, respectivamente, cujos pontos são designados como 1, 2 e 3. Tais composições foram obtidas pela análise de MEV-EDX. A mesma medida não foi realizada para os outros eletrodos devido a problemas técnicos apresentados pelo equipamento no dia das análises.

Tabela 1: Composição percentual atômica de três pontos da superfície do eletrodo SiC 4.

	C	N	O	Al	Si	S	Cl
1	14,80	-	61,48	-	23,72	-	-
2	66,91	19,72	12,00	0,10	0,90	0,27	0,09
3	5,75	-	62,39	-	31,87	-	-

Tabela 2: Composição percentual atômica de três pontos da superfície do eletrodo SiC 5.

	C	O	Si	S	Mn
1	13,10	58,11	28,72	0,08	-
2	11,53	58,57	29,81	-	0,09
3	67,77	1,35	30,88	-	-

Analisando os resultados obtidos para o SiC 4 (Tabela 1), pode-se perceber que no ponto 1 e 3, o elemento predominante foi o oxigênio (O), já no ponto 2, a quantidade desse elemento se apresentou bem menor, assim como houve um aumento considerável na quantidade de carbono (C), porém, o silício (Si) apareceu

em uma quantidade quase desprezível se comparada aos 50% que se esperava, além disso, apareceram outros elementos nesse ponto, sendo eles nitrogênio (N), em uma quantidade considerável, alumínio (Al), enxofre (S) e cloro (Cl), todos em pequenas quantidades.

Da mesma forma, pode-se perceber a partir da análise dos resultados obtidos para o SiC 5 (Tabela 2), que nos pontos 1 e 2 apareceram uma quantidade de oxigênio muito maior que a de carbono e silício, além disso, apareceram outros dois elementos, enxofre e manganês, ambos em pequena quantidade. Já o ponto 3, foi o ponto que teve a sua composição mais próxima do que se esperava, visto que apresentou grande quantidade de carbono e silício e uma quantidade muito pequena de oxigênio.

Sendo assim, acredita-se que as impurezas presentes na superfície dos eletrodos podem ser oriundas do processo de preparação dos materiais, podendo ser de resíduos presentes nos equipamentos utilizados ou contaminação nos gases utilizados.

Por fim, foi possível concluir a partir da análise das Tabelas 1 e 2 que as superfícies não apresentam a composição esperada, a qual seria composta apenas pelos elementos Si e C, na proporção 1:1. Constatou-se a presença de impurezas e também que a superfície não é homogênea, pois a composição varia consideravelmente de um ponto para outro. Esses dados estão de pleno acordo com as observações descritas a respeito das microscopias eletrônicas de varredura obtidas da superfície dos materiais.

5.2. RESPOSTA VOLTAMÉTRICA DOS ELETRODOS DE SiC

A voltametria cíclica é a técnica voltamétrica mais adequada para estudar a resposta eletroquímica de sistemas que não são conhecidos. Visto que se trata de uma técnica extremamente ampla, a qual pode ser seguramente utilizada para realizar uma investigação acerca da resposta eletroquímica em diversos sistemas, tanto avaliando o comportamento dos eletrólitos suporte na escolha do mais adequado para um determinado sistema, quanto avaliando a estabilidade e a resposta eletroquímica de eletrodos.

Neste trabalho foi avaliado o comportamento eletroquímico de eletrodos de SiC preparados de diferentes maneiras conforme descrito na seção 4.1, em experimentos de VC e EIE, este último apresentado posteriormente. Ambos estudos foram realizados visando verificar a viabilidade da utilização do SiC como sensor eletroquímico. Uma vez que o comportamento dos eletrólitos suporte já é conhecido, e sabe-se que não são eletroativos e não apresentam picos de oxidação e redução na faixa de potencial trabalhada, qualquer corrente faradaica presente poderá ser atribuída ao comportamento do eletrodo.

Os voltamogramas cíclicos dos cinco eletrodos de SiC são apresentados a seguir, na Figura 7. Visando realizar uma comparação, foi inserido o comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo (ECV), o qual já é conhecido devido a sua ampla utilização como substrato para reações eletroquímicas. As correntes faradaicas que aparecem nos limites negativo e positivo de potencial delimitam a janela eletroquímica de funcionamento do eletrodo.

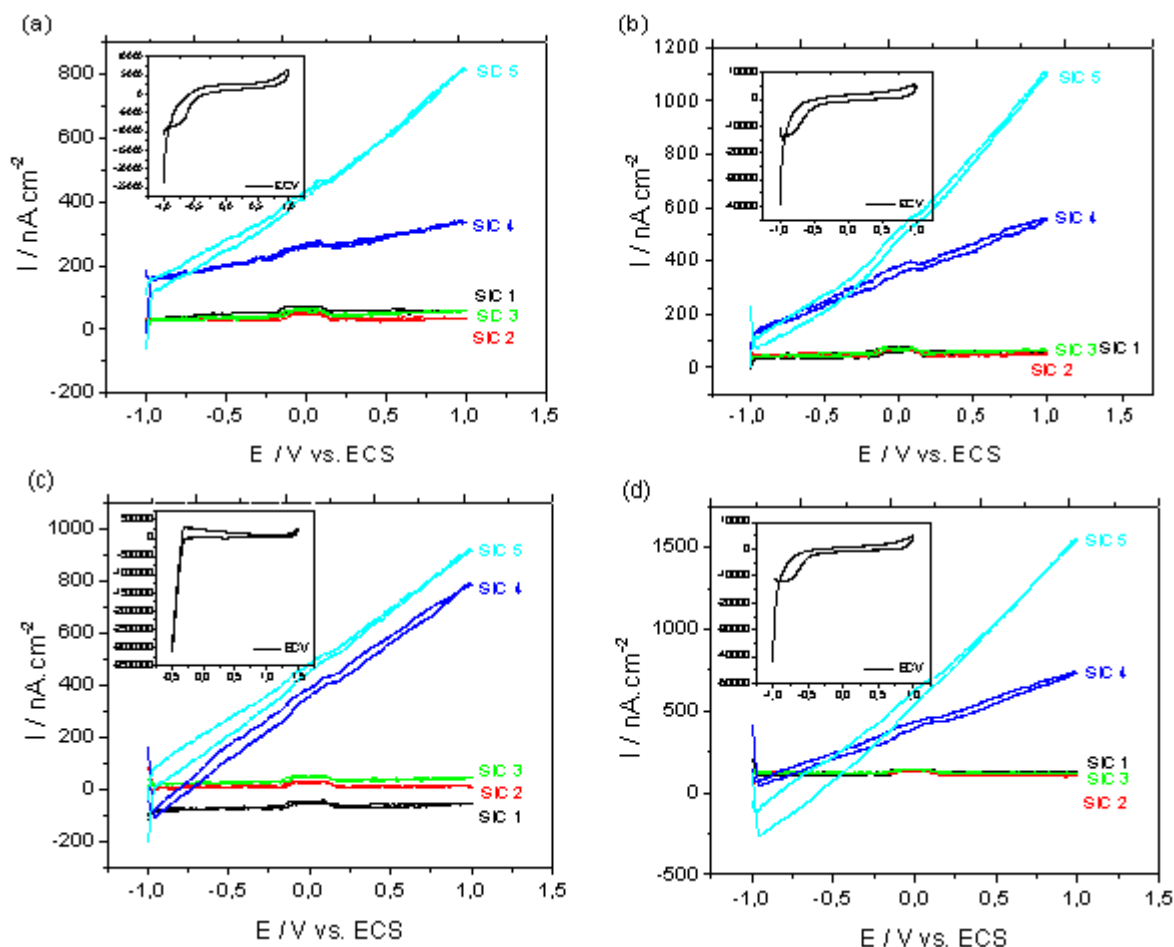


Figura 7: Voltamogramas cíclicos de todos os eletrodos em NaOH 0,01 mol L⁻¹, pH 12,0 (a); tampão BR 0,04 mol L⁻¹, pH 7,0 (b); H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 1,0 (c); NaC₂H₃O₂ 0,1 mol L⁻¹, pH 3,0 (d). vv = 100 mV s⁻¹.

Observou-se que nenhum dos eletrodos de SiC apresentou comportamento semelhante ao do ECV, como era esperado, sugerindo então que a janela eletroquímica dos eletrodos de SiC é maior que para o ECV. Esse aspecto é importante e, a primeira vista, sugere que os eletrodos de SiC podem ser adequados para análises eletroquímicas. Porém, posteriormente realizou-se os experimentos aumentando a janela eletroquímica, fazendo uma varredura de potencial de até -3,9 V a 3,9 V, entretanto, o comportamento apresentado pelos eletrodos foi o mesmo.

Os valores de corrente medidos para os eletrodos SiC 1, SiC 2 e SiC 3, ficaram muito próximos de zero em todo intervalo de potencial analisado. Esse comportamento sugere que os eletrodos apresentam uma elevada resistência, o que implica que tais eletrodos não respondem eletroquimicamente. Em contrapartida, os

eletrodos SiC 4 e SiC 5, apresentaram uma pequena corrente (na ordem de nA), que varia linearmente com o potencial aplicado. Tal comportamento sugere que houve um aumento da condutividade do material, entretanto também não apresentam o comportamento esperado. Todavia, correntes dessa grandeza são correntes capacitivas, as quais são provenientes do processo de carga e descarga da interface eletrodo-solução, que funciona da mesma forma que um capacitor. Observou-se também que não houve aparecimento de nenhuma corrente faradaica, ou seja, picos de oxidação ou redução, não foram observados. Isto é relevante, pois indica que moléculas orgânicas podem ser eletroativas nessa faixa de potencial sem a influência dos eletrodos.

As correntes observadas para os eletrodos SiC 4 e SiC 5, nos diferentes meios aos quais foram submetidos, podem indicar, também, a ocorrência de uma reação de oxidação da superfície do eletrodo, ainda que essas correntes sejam muito pequenas.

5.3. ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE SiC

Visto que os eletrodos de SiC não apresentaram os resultados esperados nas análises voltamétricas, partiu-se para a realização de análises que pudessem fornecer informações acerca dos eletrodos, quanto a estabilidade e resistência, por exemplo. Dessa forma realizou-se análises de EIE, e antes da realização dos experimentos de impedância, era realizada uma avaliação da estabilidade eletroquímica dos eletrodos de SiC em condições de circuito aberto, em diferentes meios, com intuito de observar a variação do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo. Os resultados obtidos a partir desses experimentos estão apresentados na Figura 8.

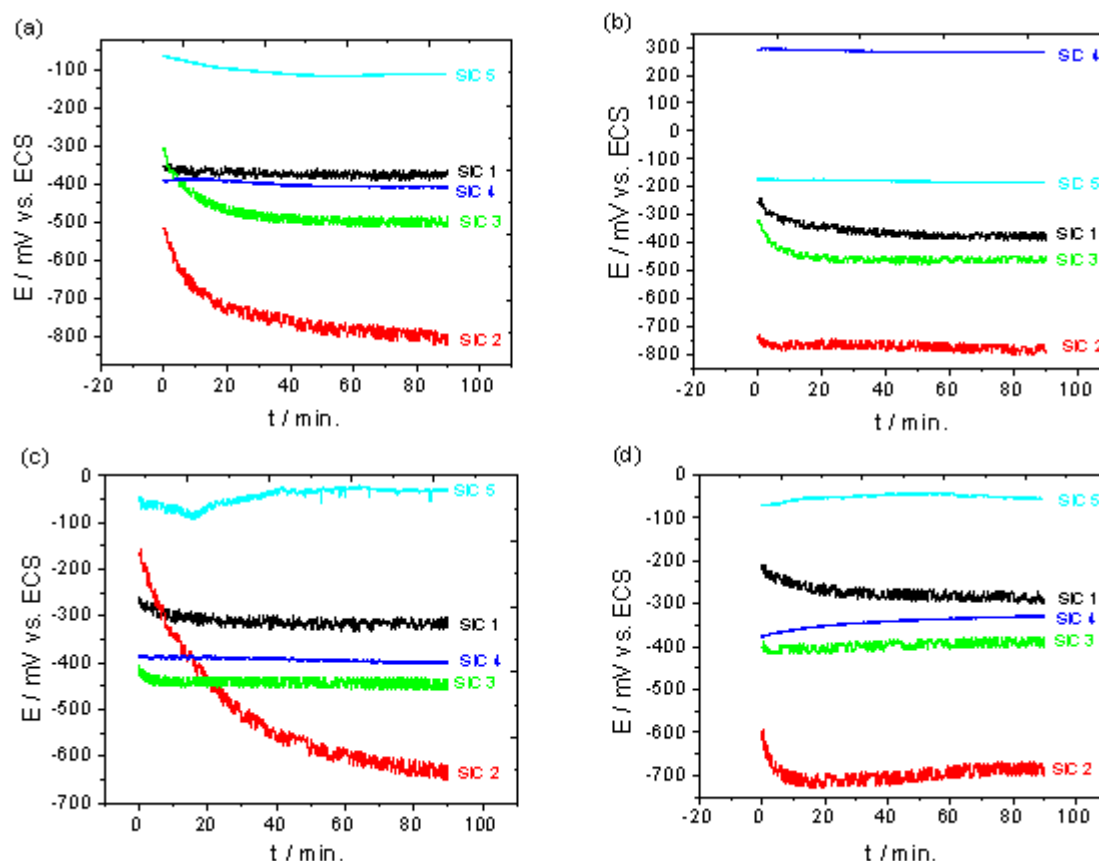


Figura 8: Ensaio de PCA para os eletrodos de SiC em NaOH 0,01 mol L⁻¹, pH 12,0 (a); tampão BR 0,04 mol L⁻¹, pH 7,0 (b); H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 1,0 (c); NaC₂H₃O₂ 0,1 mol L⁻¹, pH 3,0 (d).

Observa-se na Figura 8, que o comportamento de todos os eletrodos é aproximadamente o mesmo em todas as soluções, visto que se apresenta sempre na mesma seqüência, exceto em meio neutro. Dessa forma pode-se concluir que nos meios ácido e alcalino, o eletrodo SiC 5 é o mais estável, pois o PCA é o mais positivo observado, e em meio neutro, o SiC 4, assume essa condição. Da mesma forma, o eletrodo SiC 2 é o mais instável em todas as soluções, visto que apresenta o PCA mais negativo observado. Além disso, o PCA do eletrodo SiC 2 é o que sofre a maior variação, tanto em meio alcalino (Figura 8a), quanto em meio ácido (Figuras 8c e 8d). Esse comportamento indica que a superfície do eletrodo sofre modificações profundas nesses meios, o que pode tornar impraticável a sua utilização como eletrodo indicador nessas soluções eletrolíticas. Foi possível observar também, que os eletrodos SiC 1 e SiC 3 apresentaram um comportamento semelhante ao do SiC 2, porém com variação menor do PCA. Em contrapartida os eletrodos SiC 4 e SiC 5

apresentaram pouca variação do PCA, tal comportamento indica que esses eletrodos são estáveis eletroquimicamente.

5.4. RESPOSTA ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE SiC EM ANÁLISES DE EIE

Os resultados apresentados na Figura 6 foram obtidos a partir de experimentos de impedância eletroquímica, nos quais se aplicava o PCA determinado anteriormente, em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz. Tal estudo foi realizado com intuito de obter informações acerca dos eletrodos de SiC.

Sendo assim, apresenta-se na Figura 9, os diagramas de Nyquist para os cinco eletrodos de SiC, em solução de NaOH, pH 12,0. Nesses diagramas o diâmetro do semicírculo formado em frequências mais altas, fornece a resistência do eletrodo à transferência de carga.

Esses experimentos de impedância com os cinco eletrodos foram repetidos em tampão BR, pH 7,0 e H₂SO₄, pH 1,0, cujos resultados obtidos estão apresentados na seqüência, nas figuras 10 e 11, respectivamente.

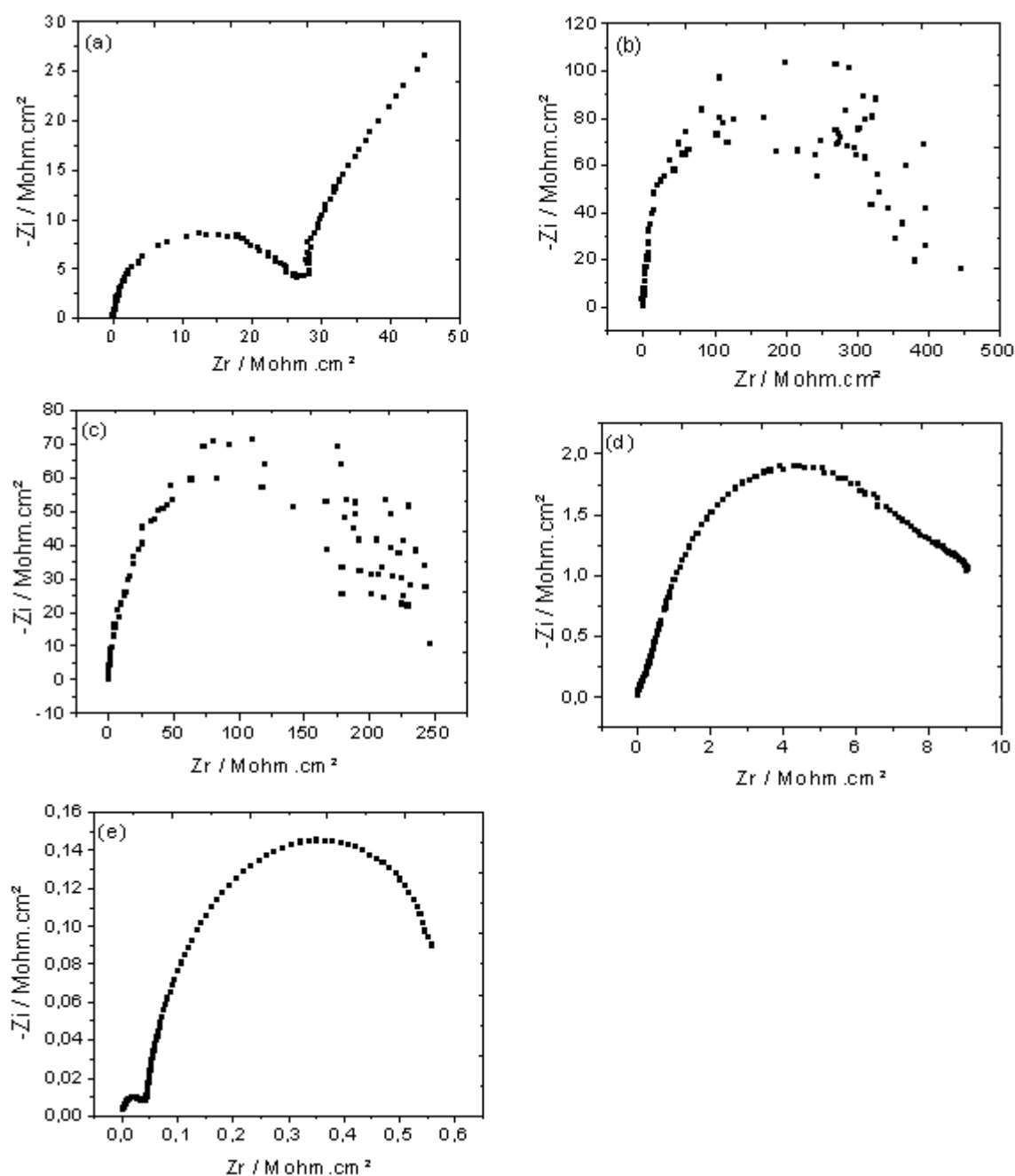


Figura 9: Diagramas de Nyquist em NaOH 0,01 mol L⁻¹, pH 12,0 para SiC1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e).

A partir dos diagramas de Nyquist, mostrados na Figura 9, observou-se que os eletrodos apresentaram comportamentos bem diferenciados em meio alcalino. Para o eletrodo SiC 1, podem-se diferenciar dois eventos distintos: o primeiro a frequências mais altas, na forma de um semicírculo, característico de processo de transferência de carga. O segundo evento tem início a frequências mais baixas,

onde se observa um aumento linear da impedância, característico de um processo controlado por difusão. Esse comportamento sugere que o eletrodo pode estar sujeito a uma reação de oxidação.

Os eletrodos SiC 2 e SiC 3 não geraram gráficos de Nyquist possíveis de interpretação, uma vez que houve uma grande dispersão dos dados obtidos, a qual pode ser proveniente da heterogeneidade da superfície dos eletrodos. Entretanto, é possível observar uma tendência à formação de um semicírculo, sugerindo então a ocorrência de uma reação de transferência de carga, possivelmente associada a oxidação da superfície dos eletrodos.

O comportamento do eletrodo SiC 4 exibiu um semicírculo incompleto e com deformidade em relação ao centro, o que indica a ocorrência de reação de transferência de carga em superfícies que não apresentam regularidade, ou seja, superfícies rugosas, que apresentam impurezas e, que são heterogêneas em relação a composição química.

Finalmente, para o eletrodo SiC 5, o diagrama de Nyquist em meio alcalino, apresentou-se na forma de dois semicírculos, sugerindo a ocorrência de duas reações de transferência de carga consecutivas.

Entretanto, em relação a todos os eletrodos, mais estudos são necessários para determinar se tais reações estão associadas a oxidação dos eletrodos ou apenas à presença de impurezas na superfície dos mesmos.

Uma vez que as impedâncias totais dos eletrodos de SiC podem ser obtidas a partir da análise dos diagramas de Nyquist, extrapolando a curva do semicírculo obtida até o eixo correspondente a componente real da impedância (eixo x), pode-se ler facilmente o valor aproximando das resistências da solução (R_s) e do eletrodo (R_{tc}). Impedâncias menores significam reações de transferência de carga mais rápidas e mais favoráveis. Nesse sentido, é claramente visto que as reações nos eletrodos são diferentes, indicando que as estruturas dos eletrodos gerados pelo tratamento térmico são diferentes entre si.

Pode-se observar que em meio alcalino, entre os eletrodos estudados no presente trabalho, o eletrodo SiC 5 foi aquele que apresentou menor valor de resistência a transferência de carga, o que indica que, comparativamente aos demais, esse eletrodo apresenta a condutividade favorecida.

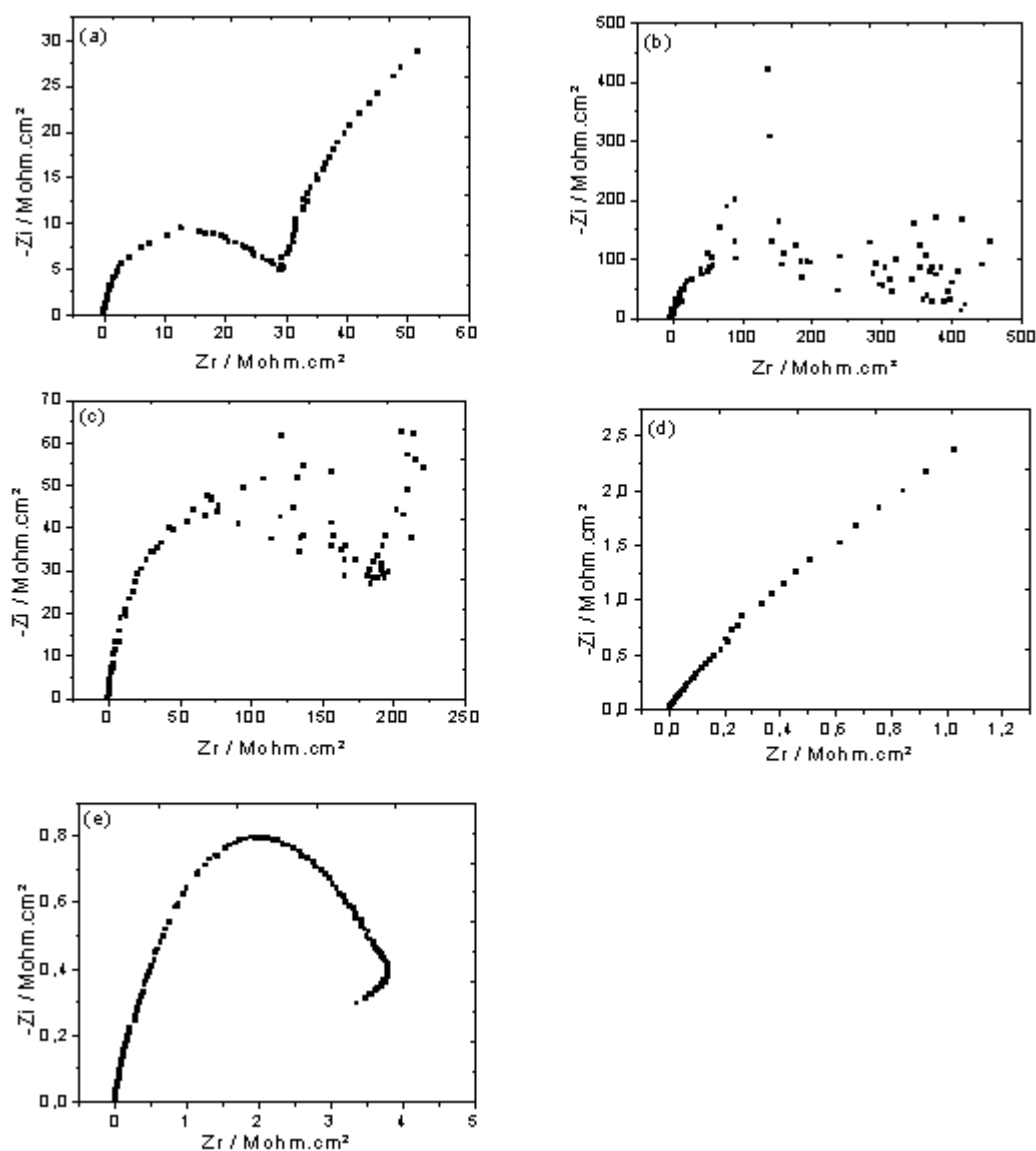


Figura 10: Diagramas de Nyquist em tampão BR 0,04 mol L⁻¹, pH 7,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e).

A partir da análise dos dados apresentados na Figura 10, pode-se concluir de um modo geral, que os eletrodos SiC 1, SiC 2, SiC 3 e SiC 5 mostram o mesmo comportamento observado em meio alcalino. Porém o eletrodo SiC 4 (Figura 10d), comporta-se simplesmente como um capacitor, não permitindo reações de transferência de carga, visto que apresentou um perfil linear no diagrama de Nyquist. Observou-se também, que na curva correspondente ao comportamento do eletrodo SiC 5 (Figura 10e), houve um desvio no semicírculo obtido, o que sugere a

ocorrência de um processo de adsorção, o qual pode ser de íons presentes na composição do eletrólito suporte, neste caso, o tampão BR.

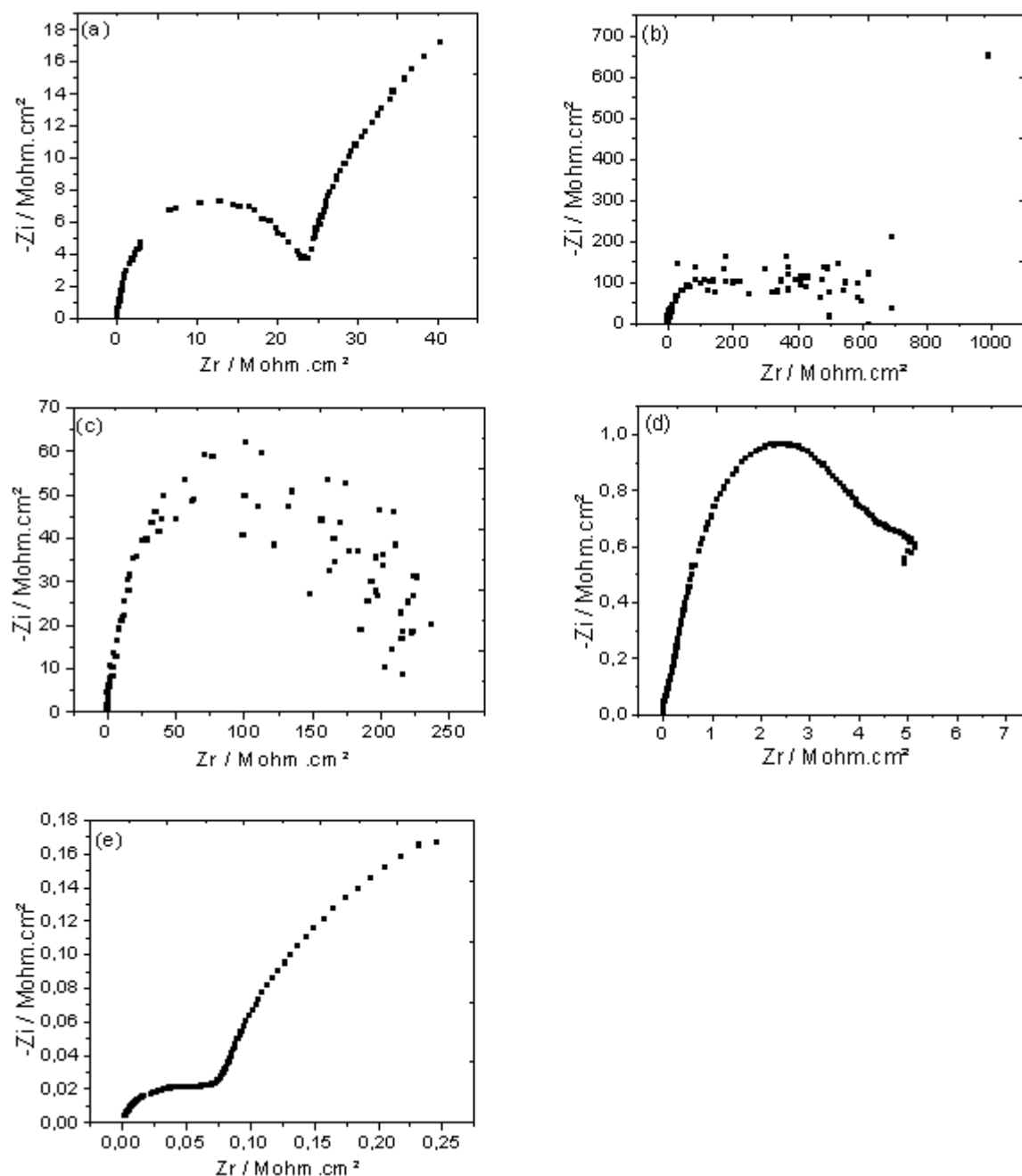


Figura 11: Diagramas de Nyquist em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e).

Os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 11, foram obtidos a partir de experimentos realizados em H_2SO_4 , pH 1,0. Para os eletrodos SiC 1, SiC 2 e SiC

3, o perfil apresentado é semelhante aos obtidos em meio alcalino e em meio neutro, sendo assim, pode-se afirmar que o comportamento desses eletrodos é o mesmo em todas as soluções. O eletrodo SiC 4 exibiu um comportamento semelhante ao apresentado em meio alcalino, diferindo então apenas do comportamento em meio neutro, o qual se apresentou completamente diferente até mesmo em relação aos outros eletrodos. Foi possível observar uma diferença no comportamento exibido pelo eletrodo SiC 5, em relação ao apresentado em meio alcalino e neutro. Uma vez que pode ser visto claramente a partir do diagrama gerado por esse eletrodo (Figura 11c), um processo de transferência de carga rápido, seguido de um processo que sugere a ocorrência de um processo controlado por difusão misturado com uma segunda transferência de carga mais lenta, já que as impedâncias observadas em baixas frequências não são puramente lineares.

Em resumo, pode-se afirmar que o eletrodo SiC 1 apresentou o mesmo comportamento em todas as soluções. Os eletrodos SiC 2 e SiC 3 não apresentaram bons resultados, provavelmente devido à alta resistência do material produzido e a imperfeições na superfície dos mesmos. Já os eletrodos SiC 4 e SiC 5 apresentaram comportamentos variáveis dependendo do meio aos quais eram submetidos. É interessante notar que esses eletrodos apresentaram de um modo geral, menores valores de R_{tc} , em todos os meios em relação aos demais eletrodos, o que indica que esses eletrodos apresentam uma maior condutividade. Esses resultados estão de acordo com as observações descritas a respeito das análises voltamétricas.

5.5. ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE SiC NA PRESENÇA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

Os estudos de voltametria cíclica, potencial de circuito aberto em função do tempo e impedância eletroquímica mostrados anteriormente para os cinco eletrodos de SiC, foram repetidos sob as mesmas condições na presença de ácido ascórbico, ácido cafeico e L-dopa. Tendo em vista a quantidade de resultados obtidos, o espaço limitado para descrevê-los e visando evitar a repetição exaustiva de explicações e comportamentos semelhantes, optou-se por apresentar nesse trabalho de conclusão de curso, apenas os dados obtidos dos experimentos de

espectroscopia de impedância eletroquímica realizados com o ácido ascórbico, um dos antioxidantes mais importantes para o sistema biológico.

5.6. RESPOSTA DOS ELETRODOS DE SiC EM ANÁLISES DE IMPEDÂNCIA REALIZADAS NA PRESENÇA DE ÁCIDO ASCÓRBICO

A seguir apresenta-se os diagramas de Nyquist para os cinco eletrodos de SiC estudados em solução de NaOH, pH 12,0, na presença de ácido ascórbico. Para fins de comparação, os diagramas obtidos na ausência das referidas substâncias, são apresentados na mesma figura. Para o eletrodo SiC 5 em particular, o diagrama de Nyquist na presença do AA é ampliado e apresentado na figura inserida, para uma melhor observação, uma vez que houve considerável diferença na grandeza das impedâncias obtidas.

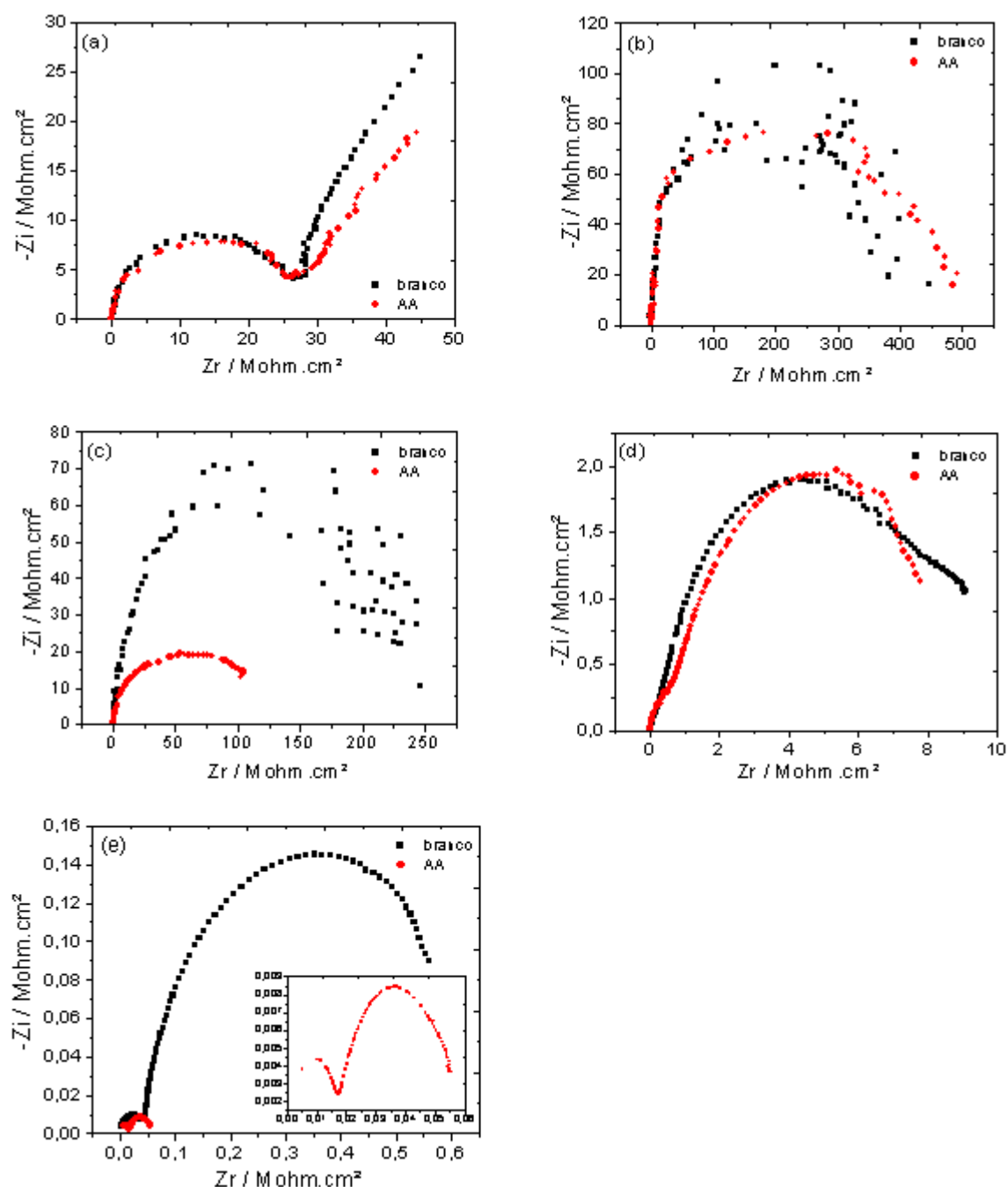


Figura 12: Diagramas de Nyquist com a presença de AA em NaOH 0,01 mol L⁻¹, pH 12,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e).

A partir da observação da Figura 12 é possível afirmar que, de um modo geral, o perfil dos diagramas é o mesmo, na presença e na ausência de ácido ascórbico para todos os eletrodos. Observa-se, no entanto, que a resistência a transferência de carga diminui consideravelmente na presença de AA para o eletrodo SiC 3 e, principalmente para o SiC 5. A princípio isso indica que a reação

que está ocorrendo no eletrodo é muito mais rápida que na ausência de AA, porém estudos mais detalhados serão necessários para abordar estas questões com mais clareza. Pode-se notar também que para o eletrodo SiC 3 na presença de AA a curva apresentou-se mais regular.

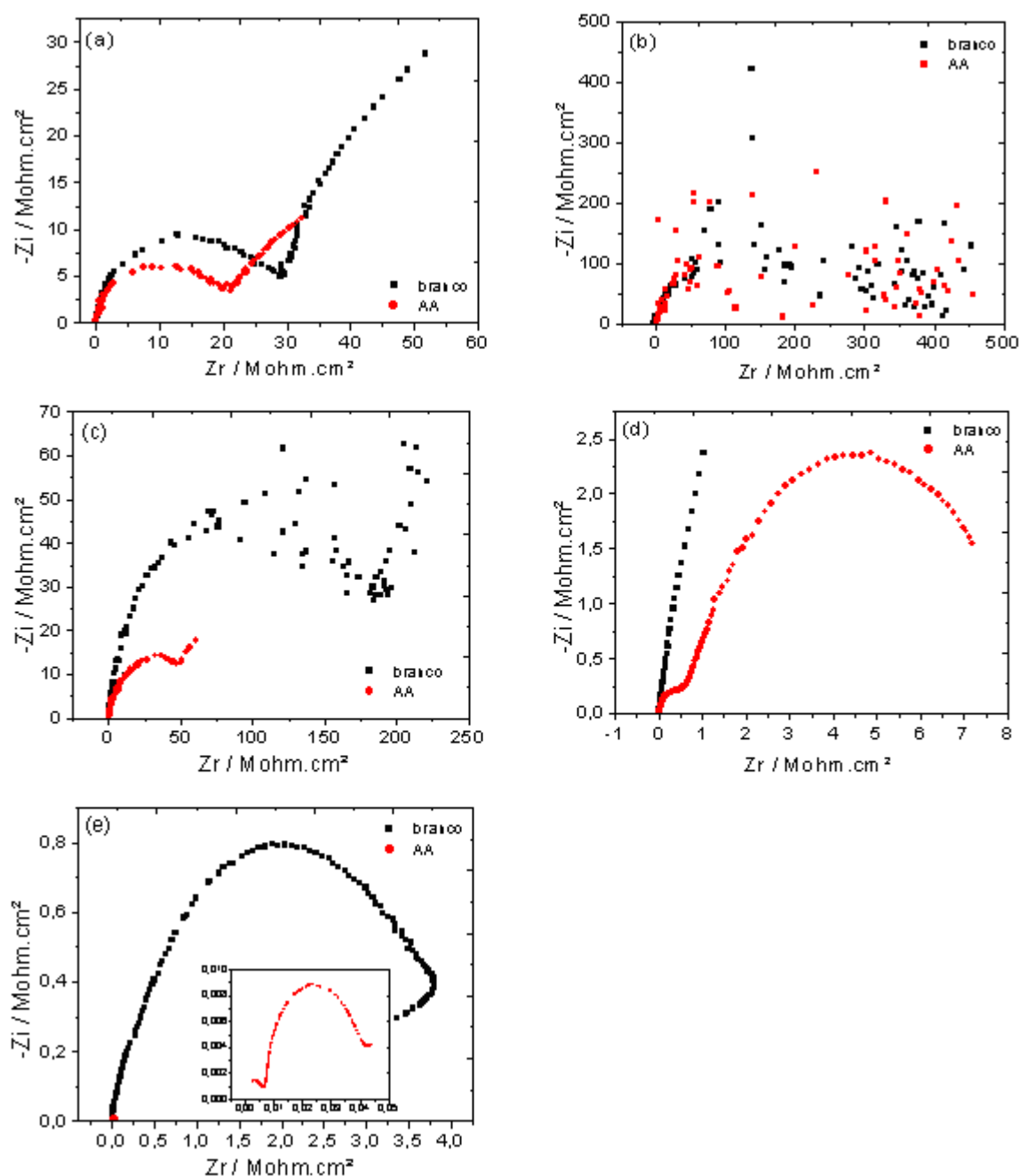


Figura 13: Diagramas de Nyquist com a presença de AA em tampão BR 0,04 mol L⁻¹, pH 7,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e).

Em tampão BR, pH 7,0 (Figura 13), somente o eletrodo SiC 4 mostrou um comportamento significativamente diferente daquele apresentado na ausência de AA. Para os demais eletrodos, o comportamento foi o mesmo obtido na ausência da substância, diferindo apenas quanto ao diâmetro dos semicírculos, os quais diminuiram na presença do AA, assim como em meio alcalino. Da mesma forma a maior diferença obtida foi observada para o eletrodo SiC 5.

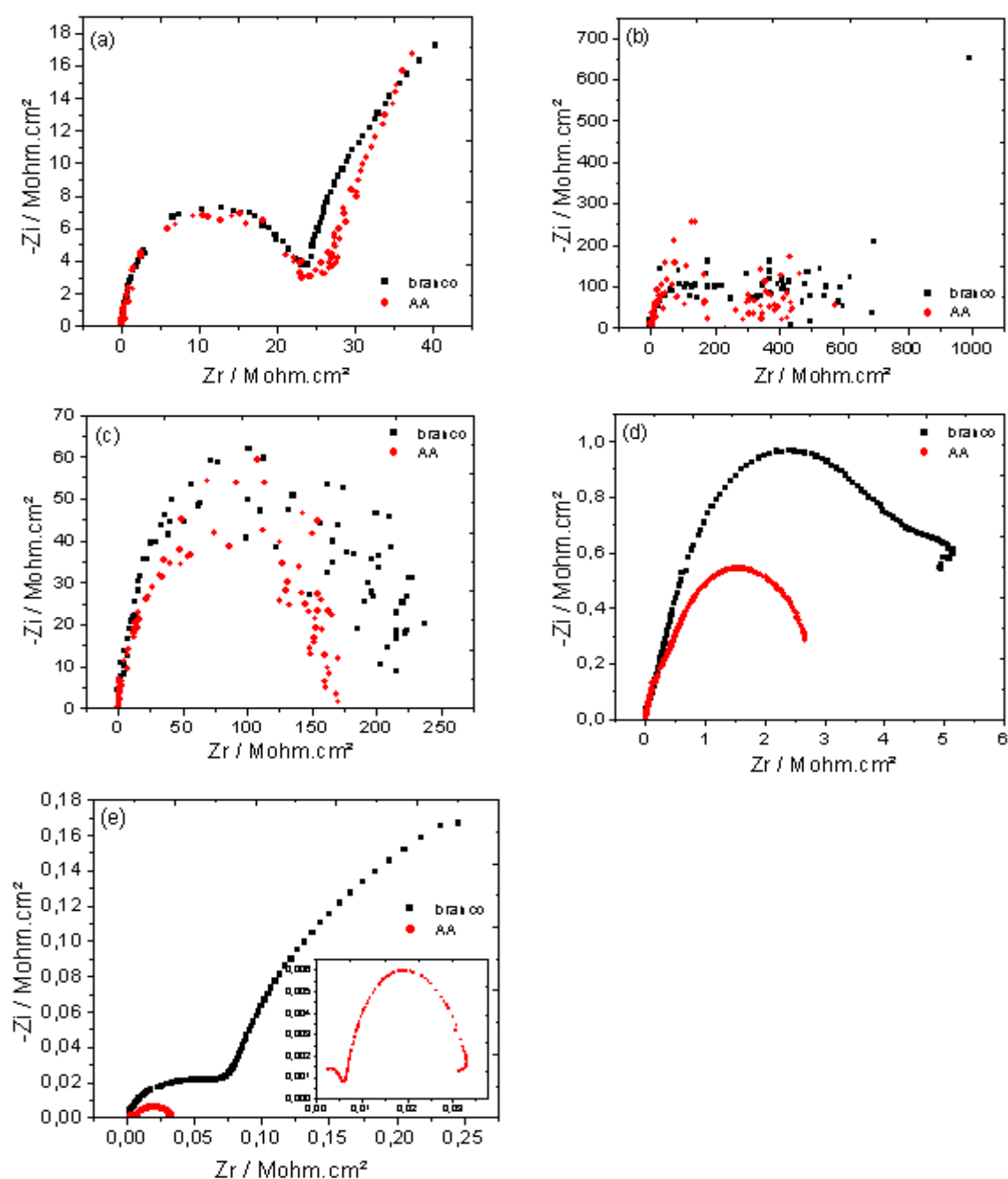


Figura 14: Diagramas de Nyquist com a presença de AA em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 1,0 para SiC 1 (a); SiC 2 (b); SiC 3 (c); SiC 4 (d); SiC 5 (e).

A partir da análise dos diagramas apresentados na Figura 14, pode-se afirmar que de um modo geral, o comportamento apresentado pelos eletrodos na presença e na ausência do AA, é o mesmo, assim como em meios alcalino e neutro. Diferindo mais uma vez, somente quanto aos valores de R_{tc} , os quais diminuem consideravelmente para os eletrodos SiC 4 e SiC 5.

Em resumo, pode-se afirmar que o eletrodo SiC 1 exibe o mesmo comportamento em todas as soluções, na ausência e na presença de AA, sendo que apenas em meio neutro houve uma diminuição na grandeza da R_{tc} . Os eletrodos SiC 2 e SiC 3, não forneceram bons resultados, tanto na presença, quanto na ausência de AA, em todos os meios. Os eletrodos SiC 4 e SiC 5 apresentaram comportamentos variáveis, tanto em relação ao meio em que se encontram, quanto à influência do AA.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos a partir das análises realizadas neste trabalho, foi possível concluir que os eletrodos estudados não são compostos puramente de SiC, pois os mesmos apresentam diversas impurezas em sua composição. Da mesma forma, não possuem superfície regular e, apresentam inúmeras falhas em suas superfícies. Isso pode ter sido proveniente do método de preparação, que ainda não está eficiente.

A partir das análises por VC foi possível concluir que todos os eletrodos de SiC estudados não apresentaram os resultados esperados. O que pode estar associado à irregularidade e heterogeneidade da superfície dos mesmos. Entretanto, a partir dessas análises também se pode perceber um aumento da condutividade dos eletrodos SiC 4 e SiC 5 em relação aos demais.

Os resultados obtidos por EIE revelaram informações importantes acerca das características dos eletrodos de SiC. Verificou-se que o eletrodo SiC 1 e principalmente os eletrodos SiC 2 e SiC 3 apresentaram elevados valores de resistência à transferência de carga, que são provavelmente oriundos das possíveis falhas ocorridas no processo de preparação dos eletrodos. Por outro lado, pode-se afirmar que o modo como foram preparados os eletrodos SiC 4 e SiC 5 foi mais eficiente, uma vez que esses eletrodos apresentaram maior condutividade e menor resistência à transferência de carga. No entanto, esses eletrodos ainda estão sendo avaliados mais detalhadamente.

É importante notar que os resultados obtidos por MEV, VC e EIE estão de pleno acordo entre si.

Como perspectiva para a continuação deste trabalho propõe-se buscar aperfeiçoamento dos métodos utilizados na preparação dos eletrodos, além de realizar experimentos de impedância em potências pré-determinados, não apenas nos potenciais de circuito aberto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOARES, G. V. **Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC**. Programa de pós-graduação em microeletrônica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado. Porto Alegre. **2008**.
2. MEIER, F.; GIOLANDO, D. M.; KIRCHHOFF, J. R. **Silicon carbide: a new electrode material for voltammetric measurements**. Chemical Communications. Cambridge. v. 22. p. 2553-2554. **1996**. ISSN: 1359-7345.
3. <http://www.abceram.org.br/asp/abc_54f.htm>. Acesso em 01 abril 2008.
4. WRIGHT, N. G. et al. **Prospects for SiC electronics and sensors**. Materials Today. Oxford, United Kingdom. v. 11(1-2). p.16-21. **2008**. ISSN: 1369-7021.
5. IZHEVSKYI, V.A. et al. **Review article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Cerâmica. v. 46. n.297 São Paulo. **2000**.
6. HUME, D. N.; KOLTHOFF, I. M. **The silicon carbide electrode**. Journal of the American Chemical Society. v. 63. p. 2805-6. **1941**. ISSN: 0002-7863.
7. KIYANSKII, V. V. et al. **Potentiometric determination of the composition of saline soils using a semiconducting carbide electrode**. Moscow, USSR. Agrokhimiya. v. 12. p. 106-10. **1989**. ISSN: 0002-1881.
8. _____. **Quantitative determination of pesticides by potentiometric titration with ion-selective electrodes**. Moscow, USSR. Izvestiya Timiryazevskoi Sel'skokhozyaistvennoi Akademii. v. 5. p. 163-8. **1989**. ISSN: 0021-342X.
9. _____. **Potentiometric titration of pesticides with ion-selective electrodes**. West-Kazakhstan Agric. Inst., Uralsk, USSR. Zhurnal Analiticheskoi Khimii. v. 45. n. 2. p. 372-7. **1990**. ISSN : 0044-4502.
10. MATHEWS, N.R. et al. **Electrochemical characterization of a-SiC in different electrolytes**. International Journal of Hydrogen Energy. v. 29. n. 9. p. 941-944. **2004**.
11. SINGH, S.; BUCHANAN, R. C. **SiC-C fiber electrode for biological sensing**. Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems. v. 27. n. 3. p. 551-557. **2007**. ISSN: 0928-4931.

¹² ANDRADE, R. S. G. et al. **Determinação e distribuição de ácido ascórbico em três frutos tropicais.** Ecletica Química. São Paulo. v. 27. n. spe. **2002**. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>. Acesso em: 21 ago. 2008.

¹³ FERRE, F. et al. **Determinação de ácido ascórbico em amostras farmacêuticas.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em : <<http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1039-2.pdf>>. Acesso em : 21 ago. 2008.

¹⁴ SEGNINI, A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Dissertação de Mestrado. **Uso de pirrolidinoditiocarbamatos de manganês(II) e vanadila na preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados.** Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. **2006**.

¹⁵ FERNANDES, S. C.; OLIVEIRA, I. R. W. Z.; VIEIRA, I. C. **A green bean homogenate immobilized on chemically crosslinked chitin for determination of caffeic acid in white wine.** Enzyme and Microbial Technology. v. 40. n. 4. p. 661-668. **2007**. ISSN: 0141-0229.

¹⁶ BERGAMINI, M. F. et al. **Construção e avaliação de um eletrodo de pasta de carbono modificado para determinação voltamétrica de l-dopa.** Departamento de Química - UFSCar.

¹⁷ BERGAMINI, M. F. et al. **A disposable electrochemical sensor for the rapid determination of levodopa.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. v. 39. p. 54-59. **2005**.

¹⁸ SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis.** 4. ed. **1992**.

¹⁹ SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos.** Química Nova. v. 26. n. 1. p. 81-89. **2003**. ISSN 0100-4042.

²⁰ SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica.** São Paulo: Pioneira, **2006**.

²¹ ALEIXO, L. M., **Voltametria: Conceitos e Técnicas.** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. Disponível em: <www.chemkeys.com>. Acesso em 02 mai. 2008.

- ²². CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. **Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis**. Química Nova. v. 29. n. 4. p. 796-804. **2006**.
- ²³. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com>>. Acesso em: 23 set. 2008.
- ²⁴. MURALIDHARAN, V. S. **Warburg impedance – basics revisited**. Journal Anti-Corrosion Methods and Materials. v. 44, p. 26-29. **1997**. ISSN: 1355-2511
Disponível em: <<http://www.emeraldinsight.com>>. Acesso em: 13 out. 2008.
- ²⁵. DUARTE, L. C. et al. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. Instituto de Geociências, UFRGS. Pesquisas em Geociências. v. 30. n. 2. p. 3-15. **2003**. ISSN 1518-2398.